



Doctoral Thesis

Synthesis and investigation of highly functionalized derivatives of buckminsterfullerene

Author(s):

Haldimann, Richard F.

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001984833> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 12856

**Synthesis and Investigation of Highly Functionalized
Derivatives of Buckminsterfullerene**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

Presented by
Richard F. Haldimann
dipl. Chem. ETH

born July 6, 1969
from Les Brenets, NE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. François Diederich, examiner
Prof. Dr. Peter Chen, co-examiner

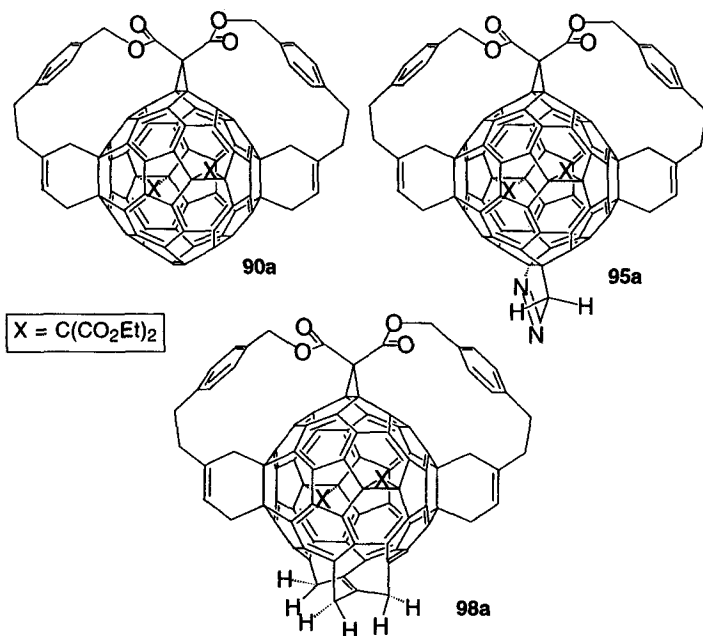
Zürich 1998

Summary

Chapter 1 introduces the reader to the fullerenes. A short historical account of the discovery of C_{60} and the higher fullerenes is given. This Section is followed by a description of the molecular and electronic structure of C_{60} which presents the basis for understanding its chemical behavior. The chapter closes with a description of the most important physical and spectroscopic properties of buckminsterfullerene.

Chapter 2 gives an overview of the chemical behavior of C_{60} . The chapter is divided into two sections: in the first section, some examples of monofunctionalizations of the fullerene core are presented. The main focus is on the types of reactions which are relevant for the work described in the chapters 3 – 5. In the second part of the chapter, the formation of higher adducts of C_{60} is presented and some simple frontier orbital arguments which explain the formation of certain preferred addition patterns are presented.

Chapter 3 presents the results of the investigation of the chemical reactivity of highly functionalized adducts of C_{60} such as pentakis-adduct **90a**. The investigations revealed that the thermal and photolytical dinitrogen extrusion from the highly functionalized fullerene pyrazoline **95a** exhibits the same regiochemical behavior as the parent fullerene pyrazoline $C_{61}N_2H_2$. In particular, thermal dinitrogen extrusion from **95a** proceeds regiospecifically producing exclusively the corresponding 6-5 open homofullerene derivative. Exploiting both the high regioselectivity of the thermal dinitrogen extrusion from **95a** as well as the fact that the reactivity of the fullerene chromophore in C_{2v} -symmetrical pentakis adducts such as **90a** is confined to a single double bond, allowed the synthesis of a series of highly functionalized homofullerene derivatives including the octakis-adduct **98a**. The final part of the Chapter discusses the influence of the nature of the addends on the reactivity of the fullerene towards 1,3-dipolar cycloaddition with diazomethane. It was found that replacing the two fused cyclohexene moieties of **90a** with cyclopropane addends results in a more pronounced dienophile character of the reactive double bond of the residual fullerene chromophore.



Chapter 4 presents the results of the investigation of the spectroscopic changes which occur upon increasing functionalization of the fullerene sphere. The first Section gives an account of the effect of multiple functionalization of the fullerene core on the magnetic properties of the respective $^3\text{He}@C_{60}$ -derivatives, as revealed by ^3He NMR spectroscopy of a series of bis- to hexakis-adducts of C_{60} . It was found that the ^3He resonances of the endohedral fullerene complexes are strongly shielded with respect to the resonance of $^3\text{He}@C_{60}$. However, whereas the shielding of the endohedral ^3He atom increases strongly upon mono- and bis-functionalization of $^3\text{He}@C_{60}$, it is not substantially enhanced by further functionalization. The results were interpreted in terms of π -electron ring current effects based on theoretical work of *Haddon et al.* The second and third Section of the Chapter presents a ^1H NMR and UV/VIS spectroscopic analysis of highly functionalized homofullerene derivatives, respectively. The change in the chemical shifts of the protons placed atop former five and six membered rings, respectively, can be rationalized with the same ring current model used for the interpretation of the ^3He NMR study.

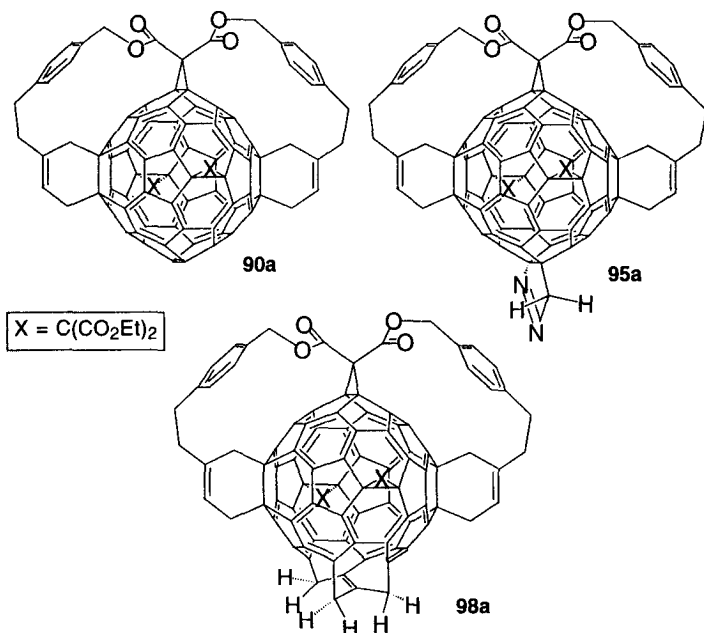
In Chapter 5, the origin of the regioselectivity of the thermal dinitrogen extrusion from fullerene diazoadducts of fullerenes is investigated. A concerted orbital symmetry controlled $[2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_a + 2\sigma_s]$ mechanism is proposed to be responsible for the observed high regioselectivity of such reactions. The mechanistic hypothesis is based on the strong similarity between the thermal and photochemical reactivity of fullerene-fused pyrazolines, such as **95a**, and diazopropane-xylene and -toluene adducts investigated previously by Klärner *et al.* (Section 1 and 2 of the Chapter). The final Section of the Chapter presents a thorough theoretical investigation of such a mechanism on a model system by *ab initio* and density functional methods. The calculations indicate that the thermal dinitrogen extrusion from the model system, namely, the cycloadduct of diazomethane and benzene, proceeds *via* an aromatic transition state rather than a diradical intermediate.

Zusammenfassung

In Kapitel 1 wird die Stoffklasse der Fullerene vorgestellt. Als erstes wird ein kurzer historischer Überblick über die Entdeckung von C_{60} und der höheren Fullerene gegeben. Im weiteren folgt die Beschreibung der molekularen und elektronischen Struktur von C_{60} , welche die Grundlage für das Verständnis der chemischen Reaktivität dieses Moleküls darstellt. Abschliessend werden die wichtigsten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von Buckminsterfulleren diskutiert.

Kapitel 2 gibt eine Übersicht über die chemischen Eigenschaften von C_{60} . Das Kapitel wurde in zwei Unterkapitel aufgeteilt. Im ersten Teil des Kapitels werden einige Monofunktionalisierungen des Fulleren vorgestellt. Es werden dabei hauptsächlich Reaktionen diskutiert, welche für die in den Kapiteln 3 – 5 vorgestellten eigenen Arbeiten relevant sind. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Synthese von höheren Addukten von C_{60} beschrieben. Die bevorzugte Entstehung gewisser Additionsmuster wird anhand von einfachen Grenzoritalbetrachtungen diskutiert.

Im Kapitel 3 werden Untersuchungen zur Reaktivität von hochfunktionalisierten C_{60} -Addukten, wie z. B. Pentakis-Addukt **90a**, vorgestellt. Es zeigte sich, dass die thermische und photolytische Stickstoffabspaltung des hochfunktionalisierten Fullerenpyrazolins **95a** mit der gleichen Regiochemie erfolgt wie diejenige des entsprechenden Mono-Adduktes $C_{61}H_2N_2$. Insbesondere die thermische Stickstoffextrusion von **95a** erfolgt regiospezifisch und führt ausschliesslich zum entsprechenden 6-5 offenen Homofullenderivat. Die hohe Regioselektivität der thermischen Stickstoffextrusion von **95a** einerseits, und die Tatsache, dass die Reaktivität des Pentakis-Adduktes **90a** auf eine Doppelbindung reduziert ist andererseits, ermöglichte die Synthese einer Serie von hochfunktionalisierten Homofullenderivaten, wie z. B. des Oktakis-Adduktes **98a**. Im letzten Teil des Kapitels wird der Einfluss der chemischen Natur der Addenden auf die Reaktivität der entsprechenden Fullenderivate in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen mit Diazomethan untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass der Ersatz der anellierten Cyclohexenringe von **90a** durch Cyclopropanringe den dienophilen Charakter der reaktiven Doppelbindung des verbleibenden Fullerenchromophors erhöht.



Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften von Fullerenderivaten, welche durch zunehmende Funktionalisierung des Fulleren auf treten. ^3He -NMR-spektroskopische Analyse einer Serie von Bis- bis Hexakis-Addukten von $^3\text{He}@\text{C}_{60}$ (endohedraler ^3He Komplex von C_{60}) zeigte den Einfluss mehrfacher Funktionalisierung auf die magnetischen Eigenschaften des Fulleren auf. Dabei zeigte sich, dass die ^3He -Kerne im Innern der untersuchten endohedralen Fullerenkomplexe im Vergleich zu $^3\text{He}@\text{C}_{60}$ stark abgeschirmt sind. Doch während Mono- und Bis-Funktionalisierung von $^3\text{He}@\text{C}_{60}$ zu einer starken Abschirmung des endohedralen ^3He -Kerns führt, erfährt die ^3He -Resonanz der höher funktionalisierten endohedralen Fullerenaddukte kaum eine weitere Hochfeldverschiebung. Diese Beobachtungen wurden basierend auf einem von *Haddon et al.* entwickelten Ringstrommodell für C_{60} erklärt. Im zweiten und dritten Teil des Kapitels werden die Resultate von ^1H -NMR und UV/VIS spektroskopischen Untersuchungen von hochfunktionalisierten Homofullerenderivaten vorgestellt. Die Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonen, die sich über den fünf- bzw. den sechsgliedrigen Ringen der entsprechenden Fullerenderivate befinden, konnte

anhand des gleichen Ringstrom-Modells erklärt werden, welches für die Interpretation der ^3He NMR Untersuchung verwendet worden war.

In Kapitel 5 wird der Mechanismus der thermischen Stickstoffextrusion von Diazo-Addukten von Fullerenen untersucht. Ein konzertierter, orbitalsymmetrisch kontrollierter $[2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_a + 2\sigma_s]$ Mechanismus wird vorgeschlagen, um die beobachtete hohe Regioselektivität solcher Reaktionen zu erklären. Diese mechanistische Hypothese basiert auf der grossen Ähnlichkeit des photolytischen und thermischen Verhaltens von Fullerenpyrazolinen, wie z. B. **95a**, mit jenem der Diazoalkan-Addukte von Xylol und Toluol, die von Klärner *et al.* untersucht worden sind (Teil 1 und 2 des Kapitels). Im letzten Teil des Kapitels wird der vorgeschlagene Mechanismus anhand eines Modellsystems in einer theoretischen Studie mittels *ab initio*- und Dichtefunktionalrechnungen untersucht. Die Resultate dieser Rechnungen weisen darauf hin, dass die thermische Stickstoffabspaltung vom gewählten Modellsystem (dem Cykloaddukt von Diazomethan und Benzol) bevorzugt über einen aromatischen Übergangszustand und nicht über ein diradikalisches Zwischenprodukt verläuft.